

Amide] 6 treatment to increase viscosity, thermal stability and colour

Patent number: DE4430663
Publication date: 1996-03-07
Inventor: POST SIMONE (DE); GRUETZNER ROLF-EGBERT DR (DE)
Applicant: THUERINGISCHES INST TEXTIL (DE)
Classification:
- **international:** C08G69/48; C08G18/60; C08L77/02; C08K3/26; C08K5/3492; C08J11/04; D01F13/04; C08G69/14
- **european:** C08G18/60B, C08G69/16, C08G69/48, C08K3/26, C08K5/29, C08K5/3492, C08K5/526
Application number: DE19944430663 19940829
Priority number(s): DE19944430663 19940829

Abstract of DE4430663

The process increases the viscosity, stability towards thermo-oxidative degradation and optical up-grading of PA6 (polyamide 6) during extrusion. The process comprises modifying the properties by coupling the chain extension and crosslinking processes in a single process stage.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Best Available Copy

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 44 30 663 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 44 30 663.6
㉑ Anmeldetag: 29. 8. 94
㉒ Offenlegungstag: 7. 3. 96

⑤ Int. Cl.⁶:
C 08 G 69/48
C 08 G 18/60
C 08 L 77/02
C 08 K 3/26
C 08 K 5/3492
C 08 J 11/04
D 01 F 13/04
// C 08 G 69/14

DE 44 30 663 A 1

㉗ Anmelder:
Thüringisches Institut für Textil- und
Kunststoff-Forschung eV, 07407 Rudolstadt, DE

㉘ Erfinder:
Grützner, Rolf-Egbert, Dr., 07407 Rudolstadt, DE;
Post, Simone, 07407 Rudolstadt, DE

⑤④ Nachkondensiertes und stabilisiertes Polyamid 6

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von nachkondensiertem und gegen thermooxidative Schädigung stabilisiertem PA6 durch Kopplung von kettenverlängernden und vernetzenden Reaktionen im Verlauf eines gebräuchlichen Umschmelzvorganges.
Die beabsichtigten Effekte werden durch Vormischen des zu modifizierenden Materials mit verschiedenen aktiven und reaktiven Substanzen der Stoffklassen organische Phosphite, mehrfach funktionelle Isocyanate, ausgewählte Basen und gegebenenfalls optische Aufheller in Größenordnungen von max. 1,5 Masse-% der Gesamtmenge sowie Homogenisierung der Komponenten über einen Doppelschneckenextruder erreicht. Zweck der Erfindung ist einerseits die Kompensation von Abbauerscheinungen bzw. Viskositätsverlusten während der Extrusion, andererseits die Erschließung neuer Einsatzmöglichkeiten durch Viskositätserhöhung und Stabilisierung des PA6, insbesondere von Recyclingqualitäten, wobei jedoch Primär- und Sekundärmaterial gleichermaßen einsetzbar ist.

DE 44 30 663 A 1



Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung von Polyamid 6 (PA6) während des Extrusionsprozesses, welches auf Doppelschneckenextrudern mit gebräuchlichen Universalschneckenkombinationen durchgeführt werden kann und neben der deutlichen Erhöhung der Viskosität der PA6-Matedalien die Herstellung von Produkten mit erhöhter Beständigkeit gegenüber thermooxidativer Schädigung und bei Bedarf optischer Aufwertung, sowohl auf der Basis von Primär-PA6, als auch von Produktionsabfällen, beispielsweise aus der Faserherstellung und -verarbeitung bzw. der Kunststoffbranche oder kommerziell erhältlichen Regranulaten sowie Mahlgütern aus Alt- oder Rücklaufteilen ermöglicht.

Die beschriebenen Effekte werden qualitativ auf einem Niveau erzielt, die einerseits Schädigungen während des Umschmelzens kompensieren, andererseits gezielte Viskositätserhöhungen zur Erschließung neuer Anwendungsmöglichkeiten für die modifizierten Materialien darstellen.

Die üblicherweise zur Viskositätserhöhung von PA6-Reststoffen, beispielsweise an Faserabfällen praktizierte Festphasennachkondensation geht von der Erwärmung des Polymeren unterhalb des Schmelzpunktes während eines Zeitraumes von mindestens 24h aus [Fakirov, S. u. a.: Kunststoffe 74(1984)4; Plaste und Kautschuk 29(1982)2]. Eine Beschleunigung kann durch Zugabe von Phosphorsäure-Katalysatoren und Extrudieren mit Aminocaprinsäure in einem vorgelagerten Schritt erreicht werden [Leuna, DD 2 48 131(1986)]. Diese energie- und kostenintensive Langzeitbehandlung ist auf Grund der erzielbaren Ergebnisse jedoch unwirtschaftlich [Grützner, R.-E., Koine, A.: Kunststoffe 84(1992)4].

Lediglich ein Verfahren aus China beschäftigt sich mit der Verwertung von PA6-Abfällen durch katalytische Polymerisation unter Verwendung seltener Erden, jedoch ohne Hinweis auf eine Extrusionsstufe [Yang Qiming, CN 1053072 (1992)].

Alle nachfolgend genannten Verfahren beziehen sich auf die Modifizierung von Primär-PA6 und setzen die Erfüllung bestimmter Grundbedingungen hinsichtlich Reinheitsgrad, Feuchtigkeits- und Extraktgehalt voraus.

Die von Aharoni und Mitarbeitern beschriebene Nachkondensation arbeitet ausschließlich mit organischen Phosphiten [Aharoni u. a.: US 4417031 (1983), US 4433116 (1984), J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 22(1984)2567]. Diese Variante erfordert nicht nur den Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff, was im technischen Maßstab schwer zu realisieren ist, sondern zeigt darüberhinaus bei nachgeschalteten Verarbeitungsschritten (Messung des MFI, Spritzgießen) einen deutlichen Viskositätsverlust durch Abbaureaktionen, die durch freigesetzte saure Nebenprodukte initiiert werden.

Während Phosphonsäurederivate wie 2,2'-Pyridyl-Ethyl-Phosphonsäure in Gegenwart einer Base [Du Pont, US 5116919] oder Aryl-Phosphoryl-Azide in einer Zweistufenreaktion mit organischen Phosphiten [Allied, US 4906708 (1988)] katalysiert kettenverlängernd wirken, sind neben der allgemein bekannten Vernetzung vorhandener Aminoendgruppen durch Diisocyanate Varianten mittels difunktioneller Epoxide [Du Pont, EP 295096 (1988)], mit Bis-Lactonen [Teijin, J 62022829 (1985)] oder durch Umsetzung wasserfreier Polyamide mit Silanen und Wasser [EMS-Inventa, DE 33 39 981 (1984)] beschrieben worden.

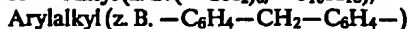
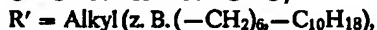
Eine Möglichkeit zur Viskositätserhöhung ohne chemische Zusätze, lediglich durch abwechselnde Behandlung mit hohen Drücken bzw. Temperaturen in den Extruderzonen wird aus den Reihen der Maschinenbauer vorgestellt [Werner & Pfeleiderer, DE 36 05 202 (1987)].

Ziel des beschriebenen Verfahrens ist sowohl die Realisierung höherer Viskositäten in Verbindung mit einer verbesserten thermooxidativen Stabilität während der Extrusion von PA6, als auch die Verhinderung bzw. Kompensation von hydrolytischen Abbauprozessen und Verfärbungen bei Umschmelzstufen im Zusammenhang mit der Wiederverwertung sortenreiner PA6-Abfälle.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß dosierfähige PA6-Granulate oder -Mahlgüter nacheinander mit den aktiven und reaktiven Komponenten, bei denen es sich um 0,5—1% organische Phosphite der allgemeinen Formel



0,5—1% technische Diisocyanate der allgemeinen Formel



mit Anteilen höherfunktioneller Isocyanate,

0,1—0,3% basischer Substanzen wie anorganische und organische Alkalimetallsalze (z. B. Natriumcarbonat, Natriumlactamat) oder organische Triazinverbindungen (z. B. 2,6-Diamino-4-phenyl-1,3,5-triazin) zum Abfangen der entstehenden sauren Nebenprodukte, und gegebenenfalls max. 0,1% eines handelsüblichen optischen Aufhellers auf Stilbenbasis handelt, in Größenordnungen von 1—1,5% Additivgesamtmenge chargenweise versetzt und nach einer Vormischstufe bei Temperaturen von bis zu 250°C, vorzugsweise 230—250°C und Verweilzeiten von 1—6 min auf einem Doppelschneckenextruder homogenisiert werden, der mit einer gebräuchlichen Universalschneckenkombination und Entgasungszonen ausgerüstet ist.

Das beschriebene Modifikatorengemisch besteht aus pulverförmigen und flüssigen Komponenten, was einerseits die Mischung untereinander verbessert, andererseits eine Benetzung der PA6-Oberfläche im Interesse einer homogenen Verteilung des Reaktionsgemisches bewirkt.

Primär-PA6, welches über einen Wassergehalt von maximal 0,2% und einen Anteil niedermolekularer, extrahierbarer Komponenten von ca. 0,6—0,7% verfügt, kann mit dieser Methode ebenso modifiziert werden wie



sortenreine PA6-Abfälle verschiedener Herkunft, die höhere Feuchtigkeitsanteile, wesentlich größere Mengen extrahierbarer Komponenten (1–2%, meist 1,5–1,8%) und möglicherweise weitere Zusätze wie Verunreinigungen oder Pigmente und andere Additive enthalten.

In diesem Zusammenhang muß jedoch berücksichtigt werden, daß bei Verarbeitung der beschriebenen PA6-Abfälle nur bei kurzen Verweilzeiten im Extruder (ca. 2 min) eine Viskositätserhöhung erreicht werden kann, während Primärmaterialien längere Reaktionszeiten benötigen.

Neben der realisierbaren Viskositätserhöhung, die einerseits niedrigviskosen Materialien Verarbeitungsmöglichkeiten, beispielsweise im Spritzguß zugänglich machen, die auf Grund verfahrenstechnischer Bedingungen mittelviskose Einstellungen erfordern, andererseits Abbauprozessen während Recyclingumläufen entgegenwirken, weisen die erzeugten Produkte eine verbesserte thermische Stabilität sowie erhöhte Festigkeiten und Steifigkeiten auf.

Ausführungsbeispiele

1. Ein niedrigviskoses PA6-Primärgranulat aus der Faserbranche wird mit einem Gemisch aus 0,5% Triphenylphosphit (TPP), 0,5% techn. 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 0,1% 2,6-Diamino-4-phenyl-1,3,5-triazin (DAPT) sowie 0,05% eines kommerziell erhältlichen optischen Aufhellers vorgemischt und bei 250°C, einer Schneckendrehzahl von 100/min sowie einer Verweilzeit von ca. 6 min über einen Doppelschneckenextruder ZSK 25 granuliert.

Produkt-Nr. 1

2. Ein niedrigviskoses PA6-Primärgranulat aus der Faserbranche wird mit einem Gemisch aus 0,5% TPP, 0,5% Hexamethylendiisocyanat (HMDI), 0,1% Na₂CO₃ (Soda) und 0,05% eines kommerziellen optischen Aufhellers vorgemischt und bei 250°C, einer Schneckendrehzahl von 100/min sowie einer Verweilzeit von ca. 6 min über einen Doppelschneckenextruder ZSK 25 granuliert.

Produkt-Nr. 2

3. Ein TiO₂-haltiges Regranulat aus PA6-Faserabfällen wird mit einem Gemisch aus 0,5% TPP, 0,5% MDI, 0,1% Soda und 0,05% kommerziell erhältlichen optischem Aufheller vorgemischt sowie bei 230°C, einer Schneckendrehzahl von 100/min und einer Verweilzeit von ca. 2 min über einen Doppelschneckenextruder ZSK 25 granuliert.

Produkt-Nr. 3

4. Ein PA6-Mahlgut aus Altteilen wird mit einem Gemisch aus 0,5% TPP, 0,5% MDI, 0,1% Natriumlactamat (Nalac) und 0,05% optischem Aufheller vorgemischt und bei 230°C, einer Schneckendrehzahl von 100/min sowie einer Verweilzeit von ca. 1 min über einen Doppelschneckenextruder ZSK 25 granuliert.

Produkt-Nr. 4

5. Ein TiO₂-haltiges Regranulat aus PA6-Faserabfällen wird mit einem Gemisch aus 0,5% TPP, 0,5% MDI, 0,1% Soda und 0,05% optischem Aufheller vorgemischt und bei 250°C, einer Schneckendrehzahl von 100/min sowie einer Verweilzeit von ca. 2 min über einen Doppelschneckenextruder ZSK 25 granuliert.

Produkt-Nr. 5

6. Ein PA6-Regranulat wird mit 0,5% TPP, 0,5% MDI, 0,1% DAPT und 0,05% optischem Aufheller vorgemischt und anschließend bei 230°C, einer Schneckendrehzahl von 200/min und einer Verweilzeit von ca. 2 min über einen Doppelschneckenextruder ZSK 25 granuliert.

Produkt-Nr. 6

7. Ein mittelviskoses PA6-Mahlgut wird mit 0,5% TPP, 0,5% MDI und 0,1% DAPT vorgemischt und bei 250°C, einer Schneckendrehzahl von 100/min und einer Verweilzeit von ca. 1 min über einen Doppelschneckenextruder ZSK 25 granuliert.

Produkt-Nr. 7

Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der an den o.g. Beispielen vor und nach der modifizierenden Extrusionsstufe ermittelten MVI-Werte nach DIN 53735 bei 230°C und einem Gewicht von 2,16 kg.



Tabelle 1

MVI-Werte repräsentativer Proben vor und nach der Extrusion

Probe	MVI	
	vor	nach
	Extrusion	
1	36,1	19,5
2	36,1	20,2
3	24,3	13,2
4	18,2	10,2
5	32,3	15,5
6	24,2	15,7
7	18,2	10,5

Tabelle 2 veranschaulicht an jeweils 2 modifizierten Primär- und Sekundär-PA6-Materialien die gemessenen mechanischen Kennwerte im Vergleich zum entsprechenden Ausgang-PA6.

Tabelle 2

Mechanische Kennwerte einiger modifizierter PA6-Primär- und Sekundärmaterialien im Vergleich zum jeweiligen Ausgang-PA6

	Einheit	OP*	1	2	OR*	3	6
Zugfestigkeit σ_Z	MPa	73,5	74,2	78,8	71,9	77,7	71,5
Reißdehnung ϵ_R	%	47,1	50,3	33,8	47,7	18	34,1
Reißfestigkeit σ_R	MPa	44,1	43,5	35,5	42,3	21,5	40,5
Zug-E-Modul E_Z	MPa	2710	2687	3055	2790	2995	2760
Biegespannung σ_B	MPa	84,6	83,4	94,5	83,1	90,9	81
Biege-E-Modul E_B	MPa	2570	2450	2830	2370	2580	2370
Schlagzähigkeit	CHARPY	-	-	-	-	-	-
ohne Kerb a_n	mJ/mm ²	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
mit Kerb a_k	mJ/mm ²	5,4	5,5	5,3	3,9	3,5	4

* OP = 0-Probe Primär, OR = 0-Probe Regranulat, n.g. = nicht gebrochen

Tabelle 3 faßt die Ergebnisse des Zugversuches an verschiedenen wärmegelagerten PA6-Reggranulaten zusammen.



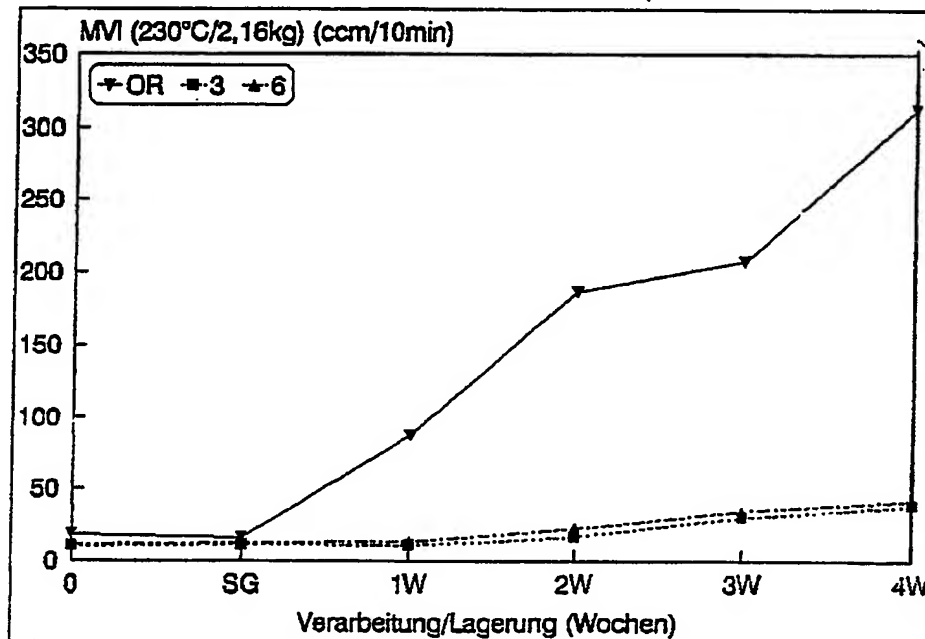
Tabelle 3

Daten aus dem Zugversuch eines unmodifizierten und zweier modifizierter PA6-Faserregranulate im Vergleich

		Ausgangsproben			1Woche 120°C			2Wochen 120°C		
	Einheit	OR	3	6	OR	3	6	OR	3	6
σ_Z	MPa	71,9	77,7	71,5	26,6	80	73,8	20,7	33,8	37,4
σ_R	MPa	42,3	21,5	40,5	26,6	52,8	67,7	20,7	33,8	37,4
ϵ_R	%	47,7	18	34,1	1,1	20,7	31,4	0,8	1,3	1,6
E_Z	MPa	2790	2995	2760	2995	3090	2900	2940	3290	2980

Abbildung 1 zeigt in graphischer Form die Veränderung des MVI bei einer nachgeschalteten Spritzgußverarbeitungsstufe und einer 4wöchigen Lagerung bei 120°C verschieden behandelte PA6-Regranulatproben im Vergleich zum Ausgangsmaterial.

Abb. 1: Abhängigkeit des MVI von zusätzlichen Verarbeitungsstufen (SG = Spritzgießen) und einer Lagerung bei 120°C zweier modifizierter PA6-Regranulate (3, 6) im Vergleich zur entsprechenden Nullprobe



Patentansprüche

- Verfahren zur Viskositätserhöhung, Stabilisierung gegen thermooxidative Schädigung sowie optische Aufwertung von PA6 während des Extrusionsprozesses, gekennzeichnet dadurch, daß die Eigenschaftsveränderungen durch Kopplung von kettenverlängernden und vernetzenden Prozessen in einem Prozeßschritt erfolgen.
- Verfahren nach Anspruch 1 gekennzeichnet, dadurch, daß die Eigenschaftsveränderungen durch Zugabe eines Gemisches aus aktiven und reaktiven Komponenten erreicht wird, bei denen es sich um 0,5–1% organische Phosphite der allgemeinen Formel



$P(OR)_3$; R = Alkyl (z. B. $-CH_3$; $-C_2H_5$), Aryl (z. B. $-C_6H_5$),

0,5–1% technische Diisocyanate der allgemeinen Formel

5 $O=C=N-R'-N=C=O$;
R' = Alkyl (z. B. $(-CH_2)_6$, $-C_{10}H_{18}$)
Arylalkyl (z. B. $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$)

mit Anteilen höherfunktioneller Isocyanate,
10 0,1–0,3% basische Verbindungen der Stoffklassen Alkalicarbonat (z. B. Na_2CO_3 , K_2CO_3), Alkalilactamate
(z. B. Natriumlactamat) oder organische Triazine (z. B. 2,6-Diamino-4-phenyl-1,3,5-triazin) zum Abfangen
der entstehenden sauren Nebenprodukte
und gegebenenfalls max. 0,1% eines handelsüblichen optischen Aufhellers auf Stilbenbasis handelt.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2 gekennzeichnet dadurch, daß die Gesamtmenge der zugesetzten
15 Komponenten die Menge von 1,5 Ma%, bezogen auf den gesamten Ansatz nicht übersteigt.
4. Verfahren nach den Punkten 1–3 gekennzeichnet dadurch, daß die Verarbeitungstemperatur $250^\circ C$ nicht
übersteigt, vorzugsweise im Bereich von $230-250^\circ C$ liegt.
5. Verfahren nach den Punkten 1–4 gekennzeichnet dadurch, daß die Verweilzeit bei Einsatz von Primär-
PA6-Materialien zwischen 3 und 6 min beträgt.
20 6. Verfahren nach den Punkten 1–4 gekennzeichnet dadurch, daß die Verweilzeit bei Einsatz von Regranu-
laten aus PA6 höchstens 3 min, vorzugsweise 1,5–2 min beträgt.
7. Verfahren nach den Punkten 1–6 gekennzeichnet dadurch, daß die eingesetzten Rohstoffe nicht zusätz-
lich getrocknet werden und auch einen Extraktgehalt größer 1%, maximal aber 2% aufweisen dürfen.

25

30

35

40

45

50

55

60

65



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.